

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-109490

(43)Date of publication of application : 30.04.1996

---

(51)Int.Cl.

C25B 11/10

C25B 1/02

C25B 11/04

---

(21)Application number : 07-021920

(71)Applicant : DAISO CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.1995

(72)Inventor : ENDO TAKAHIRO

OTOGAWA RYUICHI

SETO SHIGEKAZU

YAMAUCHI SHINJI

---

(30)Priority

Priority number : 06192362    Priority date : 16.08.1994    Priority country : JP

---

(54) PRODUCTION OF ANODE FOR GENERATING OXYGEN

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an anode for generating oxygen having excellent durability by providing the surface of a conductive base body of metal Ti subjected to surface roughening to specific roughness with an electrode active material coating layer contg. a platinum metal oxide via an intermediate layer of Ta.

CONSTITUTION: The surface of the conductive metallic base body consisting of the metal Ti or its alloy and having a prescribed shape is subjected to surface roughening by a blasting treatment and is further subjected to degreasing and is formed with fine ruggedness by chemical etching treatment, by which the center line average height Ra thereof is specified to a range of 3 to 8 $\mu$ m. The intermediate layer consisting of the Ta or its alloy is thereafter formed by a sputtering method on the surface of the base body at a thickness of 1 to 5 $\mu$ m. This layer is then provided thereon with the electrode active material coating layer contg. the platinum metal oxide. A mixture composed of 10 to 97wt.% (in terms of metal) platinum metal oxide and 90 to 3% valve metal oxide of Ti, Ta, Nb, Zr, etc., is preferable as the electrode active material. As a result, the passivation of the base body is prevented and the electrode having the excellent durability even under severe service conditions is obtd.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3045031

[Date of registration] 17.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the process of the electrolysis process accompanied by oxygen evolution, and the insoluble anode used mainly for the surface treatment of electroplating, such as zinc, tin, and chromium, and stainless steel etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] As an anode plate for steel plate galvanizations, although lead or a lead system alloy has been used from the former, it has had problems, such as contamination of the plating liquid by the eluted lead, and deterioration of membrane quality. The insoluble anode plate which covered the electrode active material which contains a noble-metals oxide in the base which consists of bulb metals, such as titanium, as an anode plate replaced with this is proposed variously. However, in the electrode which covered the electrode active material simply on the base front face, the electrolytic solution permeates from the crack which exists in an electrode active material layer, and an insulating passive state coat is formed in an enveloping layer-base interface, and even if the amount of the active material which remains is enough, it produces un-arranging [ of losing the function as an electrode ].

[0003] In order to control the passivation of such a base, the covered electrode which carried out flame spraying of the metals which have endurance under an electrolysis environment on an electrode substrate, such as titanium and a tantalum, to JP,48-40676,A by technique, such as a plasma metal spray, and carried out the deposition of the electrode active substance on it is proposed. Moreover, after carrying out the plasma metal spray of the metals, such as a tantalum, to JP,56-112458,A on a titanium base, exposure processing is carried out with an electron beam etc., and the electrode which formed the ruthenium system oxide with the thermal decomposition method is proposed. However, since sprayed coatings, such as titanium and a tantalum, are generally non-dense structures, it is difficult to prevent invasion of the electrolytic solution to a base interface, and it is admitted that the endurance in long duration use is also missing.

[0004] In order to solve such a problem, JP,53-95180,A is coated with a tungsten tantalum mixing coat by technique, such as vacuum evaporation, ion plating, and cathode sputtering, on a titanium base, and the electrode which vapor-deposited the rhodium thin film further is proposed. Moreover, the interlayer of a metal tantalum is made to form in JP,2-282491,A by sputtering, and it is indicated that it is effective in the electrode which covered the electrode active material on it further preventing the passivation of a base. These electrodes are because of [ which is comparatively precise and has a corrosion resistance high interlayer ] having been formed of the above-mentioned various vapor growth. Although it is fully equal to practical use, since an examination detailed about the presentation of the electrode active material covered on pretreatment of the base at the time of interlayer membrane formation or an interlayer was not made, the anchor effect over an interlayer's contrast ratio, adhesion with a base, and electrode active material was inadequate, it was more precise, and room to form an enveloping layer with few pinholes and raise endurance was left behind.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention prevents the passivation of the base made into the problem in the electrolysis accompanied by oxygen evolution, and the insoluble anode

currently examined mainly as an anode plate for electroplating, and is to offer the process of the electrode which has the endurance which was excellent under the severe service condition.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Wholeheartedly, after this invention persons split-face-ize a base to the average of roughness height of the specific range by blasting processing in the anode plate for oxygen evolution and subsequently perform chemical etching processing as a result of examination, they complete header this invention for it being very effective in solution of the above-mentioned technical problem to carry out sputtering of a tantalum or its alloy, and to make an interlayer form.

[0007] After split-face-izing the front face of the conductive metal base which consists of this invention, i.e., titanium metal, or its alloy by blasting processing, performing chemical etching processing subsequently and making it the range whose center line average-of-roughness-height Ra is 3-8 micrometers, it is the process of the anode plate for oxygen evolution characterized by preparing the interlayer who consists of a tantalum or its alloy by the sputtering method, and preparing the electrode active material enveloping layer containing a platinum metal oxide in the front face.

[0008] As a base of the electrode about this invention, titanium radical alloys, such as titanium metal, titanium-tantalum, and titanium-tantalum-niobium and titanium-palladium, are suitable, and the shape of tabular, reticulated, a cylinder, and a perforated plate etc. can make the configuration a desired thing.

[0009] Grit blast, shot blasting, or sandblasting processing is applied to physical split-face-ization of the above-mentioned metal base. As such abrasive, an alumina, a zirconia, silicon carbide, Steel, a sand, etc. are used, and about 200-1000 micrometers is suitable for the particle diameter. The surface roughness after blasting processing is an element important for the endurance of an electrode, center line average-of-roughness-height Ra needs preferably 3-8 micrometers of things for which it has the irregularity of 4-6 micrometers, and, as for the peak count Pc in that case, about 40-60/cm is desirable.

[0010] It is possible to heighten effectiveness further by using the water solution which contains at least one sort of inorganic acids chosen from a hydrochloric acid, oxalic acid, a sulfuric acid, and fluoric acid in the chemical etching performed after blasting, and carrying out a temperature up to 60 degrees C or more depending on the case. This chemical etching processing has the desirable thing in which the very small irregularity by pervasion is made it not only to carry out cleaning washing of the base front face after blasting, but to form in addition to the comparatively big irregularity by blasting. It is necessary to fully rinse after this processing, and its ultrasonic cleaning by purified water etc. is effective. Center line average-of-roughness-height Ra needs preferably 3-8 micrometers of things set to 4-6 micrometers in that case, and the peak count Pc is about 80-120/cm. When the anchor effect over an interlayer and an electrode active material enveloping layer becomes inadequate when Ra is under the lower limit of the above-mentioned range and a upper limit is exceeded conversely, an enveloping layer not only ununiformity-izes, but by the heights projected beyond the need, during electrolysis, it causes consumption of the alternative electrode active material at the tip of heights, and a life falls as a result.

[0011] The thin film of the tantalum which makes the interlayer of the electrode by this invention, or its alloy is formed by the sputtering method on the base which performed the above-mentioned pretreatment. As sputtering, RF sputtering and direct-current two-poles sputtering are possible, and if it is magnetron sputtering, it is still more desirable. As for the thickness of a tantalum, it is desirable that it is 1-5 micrometers, and in less than 1 micrometer, if it cannot fully cover with relation with shot processing and 5 micrometers is exceeded, troubles, such as the difficulty of sputtering processing, will be produced. The degree of vacuum at the time of sputtering fully needs to remove the residual gas in the equipment which holds a base since a membrane formation rate and membraneous quality are affected, and cleaning washing by chemical etching is the most effective pretreatment also in this point.

[0012] Finally, the electrode barrier layer containing the platinum metal oxide which has activity. electrochemically is prepared in the front face of the above-mentioned interlayer without electrode activity ability. As an electrode active material suitable for the electrolysis accompanied by oxygen evolution, a mixed oxide with bulb metals, such as platinum metal oxide or these and titanium, a tantalum, niobium, a tungsten, and a zirconium, is suitable. As a typical example, an iridium-tantalum mixed oxide, an iridium-titanium mixed oxide, an iridium-ruthenium mixed oxide, an iridium-ruthenium-titanium mixed oxide, a ruthenium-titanium mixed oxide, a ruthenium-tantalum mixed oxide, an iridium-platinum-tantalum mixed oxide, etc. are mentioned. Under the present circumstances, the mixed oxide

coat with which 10 - 97 % of the weight and a bulb metal consist [ a platinum metal ] of 90 - 3 % of the weight by metal conversion is excellent in endurance. the content of the platinum metal in an electrode barrier layer -- metal conversion -- 1-300g/m<sup>2</sup> it is -- things are desirable.

[0013] Especially a desirable thing is a mixed oxide which consists of oxidization iridium and tantalum oxide. Under the present circumstances, although the effect the mixing ratio of iridium and a tantalum affects the life of an electrode is large and the mixed oxide coat which contains 60 - 95 % of the weight of iridium and 40 - 5 % of the weight of tantalums by metal conversion under a lot of gassing, such as galvanization Rhine, and a severe flow condition is excellent in endurance, the mixed oxide coat which contains 70 - 90 % of the weight of iridium and 30 - 10 % of the weight of tantalums by metal conversion further has high endurance especially. The amount of the iridium metal contained in an electrode barrier layer is 2 - 200 g/m<sup>2</sup>. It is desirable. Since compatibility with the interlayer who it is confirmed by the cross-section observation by the scanning electron microscope (SEM) that it is a precise coat with especially few cracks and openings, and consists of a tantalum or its alloy is also good, the mixed oxide layer of the above-mentioned presentation shows the potential stabilized over long duration, and its utilization factor of a barrier layer is also high.

[0014] Although a thermal decomposition method, an electrochemical oxidation method, a powder sintering process, vapor growth including sputtering, etc. are mentioned as coating of the above-mentioned electrode active material, a thermal decomposition method is desirable. That is, after making an interlayer's front face formed on the metal base which performed predetermined pretreatment apply and dry these metal salting in liquid, it heat-treats at 350-600 degrees C among an atmospheric-air ambient atmosphere. The electrode active material enveloping layer made into the purpose can be obtained by repeating the above process dozens times.

[0015]

[Function] When making an electrode active material layer form in a metal base by the sputtering method conventionally, slight split-face-ization was performed while making the front face usually defecate by chemical etching processing. The thickness of the layer formed mainly of sputtering is the ultra-thin layer which is about 0.1 micrometers, and this will be based on the reason sufficient covering is not performed, if split-face-ization is made into size with physical methods, such as blasting. However, by thickness needing 1 micrometers or more, in case an interlayer is made to form by sputtering like the electrode by this invention, an interlayer with few pinholes is formed by performing blasting processing so that the average of roughness height according split-face-izing on the front face of a base to chemical etching may be maintained at the fixed range, and a base front face presents the three-dimensions-irregularity which shows the anchor effect which was excellent also to the electrode active material after this interlayer covering. Thereby, adhesion with an electrode active material also becomes good, and the anode plate of high endurance which has sufficient drag force to the passivation by the oxygen generated on an electrode active material is obtained.

[0016]

[Example] Hereafter, this invention is explained in full detail by the example and the example of a comparison. In addition, each % in an example is weight criteria.

The alumina grit of grain-size #30 is used for an example 1, the example 1 of a comparison - 2 marketing titanium plate (10x50x1.5mm) after cleaning with an acetone, and it is pressure 4 kgf/cm<sup>2</sup>. Grit blast processing was performed. 10% oxalic acid solution which held this at 90 degrees C -- after 3-hour etching processing and a stream -- what washed one whole day and night and was dried in inside was used as the electrode base. When the granularity on the front face of a base was measured with the sensing-pin type surface roughness measuring instrument, center line average-of-roughness-height Ra was 5.2 micrometers. Only etching processing gave and used the above-mentioned commercial titanium plate as an example 1 of a comparison, without carrying out blasting. Moreover, the same blasting processing as an example 1 and etching processing were performed, using the alumina grit of grain-size #10 as an example 2 of a comparison.

[0017] Next, it equipped with each titanium plate in the chamber of a DC diode sputtering system, and sputtering coating of a tantalum was performed for about 1 hour on condition that degree of vacuum 1x10<sup>-2</sup>mbar, 6-7kW of injection power, and Ar flow rate 600sccm using the tantalum target. Of this processing, the tantalum coat with a thickness of about 2 micrometers was formed on the base. The

solution of the following liquid presentation was applied to this base.

TaCl<sub>5</sub> 185mgH<sub>2</sub> IrCl<sub>6</sub> and 6H<sub>2</sub> O 1000mg35% HCl 1 ml n-CH<sub>3</sub> 3 (CH<sub>2</sub>) OH This was dried for 10 minutes at 120 degrees C, and 10ml was calcinated for 20 minutes in the electric furnace subsequently to 490 degrees C held. Covering actuation of this electrode active material was repeated dozens times, and the electrode barrier layer containing the oxidization iridium of about 30 g/m<sup>2</sup> was obtained (a weight composition ratio is Ir/Ta=8/2).

[0018] It is current density 300 A/dm<sup>2</sup> in the sulfuric-acid water solution which makes these electrodes an anode plate and contains 80 degrees C, pH1.6, and sodium-sulfate 100 g/l whenever [ bath temperature ] by using a zirconium plate as cathode. Accelerated life test was performed by chronopotentiometry. In addition, in the exam, time amount until a cel electrical potential difference rises by 5V was judged to be an electrode life. The obtained result is shown in Table 1. In addition, center line average granularity Ra of each sample shown in front Naka is the result of measuring the titanium base front face at the time of pretreatment of sputtering being completed. In the example of this invention which performed blasting and etching processing so that it might fall within the range which the surface roughness of a base limited, it turns out that the electrode life is prolonged sharply in spite of the severe electrolytic condition of hot and high current density so that clearly from the result shown in Table 1.

[0019] The electrode was produced like the example 1 except having performed as follows the conditions of examples 2 and 3, the example 3 of a comparison, and 4 etching.

(Example 2) The electrode was produced like the example 1 except having performed the following processing to 17.5% solution of hydrochloric acid held for 1.5 hours at 70 degrees C (example 3) of immersion in 43% sulfuric-acid solution held at 65 degrees C instead of immersion, next the etching processing in an example 1 for 2 hours.

(Example 3 of a comparison) The same accelerated life test as an example 1 was carried out about the electrode more than atmospheric-air oxidation treatment of 1 hour in the electric furnace of 450 degree C of etching place Michiyuki \*\*\*\* (example 4 of a comparison). The result is shown in Table 1. As shown in Table 1, it turns out that the direction of the example of this invention which performed etching processing after blasting shows a longevity life.

[0020] The electrode was produced by the same approach as an example 1 except being the processing which chemical etching processing of the titanium plate of example 4 marketing etches for 15 minutes at 25 degrees C using a fluoric acid water solution 30%. The accelerated life test same about this electrode as an example 1 was carried out. A result is shown in Table 1.

[0021] The inside of a presentation of the coating liquid used in case examples 5, 6, and 7 and 8 electrode active material are formed, and TaCl<sub>5</sub> Except having replaced with 185mg and having made it 39 or 82,131,317mg respectively, the electrode was produced by the same approach as an example 1, and it considered as examples 5, 6, 7, and 8 respectively. The accelerated life test same about this electrode as an example 1 was carried out. A result is shown in Table 1.

[0022] The inside of a presentation of the coating liquid used in case the alumina grit of grain-size #36 is used in the case of blasting processing of the titanium plate front face of example 9 marketing and an electrode active material is formed, and TaCl<sub>5</sub> The electrode was produced by the same approach as an example 1 except having replaced with 185mg and having made it 493mg. The accelerated life test same about this electrode as an example 1 was carried out. A result is shown in Table 1.

[0023]

[Table 1]

	No.	基 体			電極活物質	電極寿命
		ブラスト	エッチング	Ra (μm)	Ir/Ta	(時間)
実施例	1	#30	蔞酸	5.2	80/20	7152
	2	#30	硫酸	5.6	80/20	6624
	3	#36	塩酸	6.0	80/20	6840
	4	#30	弗酸	4.3	80/20	7206
	5	#30	蔞酸	5.0	95/5	5714
	6	#30	蔞酸	4.9	90/10	6912
	7	#30	蔞酸	5.1	85/15	7185
	8	#30	蔞酸	5.4	70/30	4180
	9	#36	蔞酸	4.8	60/40	4068
比較例	1	なし	蔞酸	1.5	80/20	979
	2	#10	蔞酸	14.3	80/20	2711
	3	#30	なし	6.7	80/20	836
	4	#30	大気酸化処理	6.3	80/20	807

[0024]

[Effect of the Invention] According to this invention, it can be precise and a tantalum with few pinholes or the thin film interlayer of the alloy can be made to form by blasting and chemical etching processing on the metal base of an electrode. Moreover, split-face-ization of the base by blasting mainly brings about the anchor effect of the base to an electrode active material enveloping layer, there are very few exfoliation omission of an active material enveloping layer, and, further thereby, prolongation-of-life-ization of them by the thick superintendent officer of an electrode active material is also attained. Moreover, homogeneous coat structure with few cracks and openings shows high resistance to a lot of generation of gas, the erosion of the electrolytic solution under flow conditions, etc. Therefore, use in the strong corrosive electrolytic solution (under the condition that whenever [ bath temperature ], and acid concentration are high), and the rate of flow of liquid are large, and, moreover, the anode plate by this invention can maintain the function over a long time also in the electrolysis accompanied by a lot of oxygen evolution by high current density.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-109490

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 4 月 30 日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 B	11/10	C		
	1/02			
	11/04	A		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-21920	(71) 出願人	000108993 ダイソー株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月9日	(72) 発明者	遠藤 貴弘 兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7-1-301
(31) 優先権主張番号	特願平6-192362	(72) 発明者	音川 隆一 兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7-1-304
(32) 優先日	平6(1994)8月16日	(72) 発明者	瀬戸 茂和 兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7-2-108
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	山内 信次 大阪府堺市七道東町126-20
		(74) 代理人	弁理士 門多 透

(54) 【発明の名称】 酸素発生用陽極の製法

(57) 【要約】

【構成】 酸素発生用陽極として、チタン又はその合金の基体表面をブラスト処理し、化学エッチング処理を施して中心線平均粗さR<sub>a</sub>を3〜8μmとした後、スパッタリング法によりタンタル又はその合金の中間層を被着させ、その表面に白金族金属酸化物を含む電極活物質被覆層を設ける。

【効果】 酸素発生による電極基体の不働態化及び電極活性層の剥離脱落を抑制し、高流速、高電流密度下でも優れた耐久性を示す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属チタン又はその合金からなる導電性金属基体の表面をブラスト処理により粗面化し、次いで化学エッチング処理を施して中心線平均粗さR<sub>a</sub>が3～8μmの範囲にした後、スパッタリング法によりタンタル又はその合金よりなる中間層を設け、その表面に白金族金属酸化物を含む電極活物質被覆層を設けることを特徴とする酸素発生用陽極の製法。

【請求項2】 タンタル又はその合金よりなる中間層の厚みが1～5μmである請求項1に記載の酸素発生用陽極の製法。

【請求項3】 電極活物質が白金族金属酸化物およびチタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウム金属からなる群より選ばれたバルブ金属の1種以上の金属の酸化物とからなる混合酸化物である請求項1又は2に記載の酸素発生用陽極の製法。

【請求項4】 電極活物質が金属換算で白金族金属を10～97重量%およびバルブ金属を90～3重量%含有する白金族金属酸化物とバルブ金属酸化物の混合物からなる請求項3に記載の酸素発生用陽極の製法。

【請求項5】 電極活物質が金属換算でイリジウム60～95重量%及びタンタル40～5重量%を含有する酸化イリジウムと酸化タンタルの混合物からなる請求項4に記載の酸素発生用陽極の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は酸素発生を伴う電解工程、主として亜鉛、錫、クロム等の電気めっきおよびステンレス鋼の表面処理等に使用される不溶性陽極の製法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】鋼板亜鉛めっき用陽極として、従来から鉛又は鉛系合金が使用されてきたが、溶出した鉛によるめっき液の汚染、膜質の低下等の問題を抱えてきた。これに代わる陽極として、チタン等のバルブ金属からなる基体に貴金属酸化物を含む電極活物質を被覆した不溶性の陽極が種々提案されている。しかしながら、基体表面に単純に電極活物質を被覆した電極では、電極活物質層中に存在するクラックから電解液が浸透し、被覆層—基体界面に絶縁性の不動態皮膜が形成され、残存する活物質の量が十分であっても電極としての機能を失ってしまうという不都合を生じる。

【0003】このような基体の不動態化を抑制するために、特開昭48-40676号公報には電極基板上に電解環境下において耐久性を有するチタン、タンタル等の金属をプラズマ溶射などの手法で溶射被覆し、その上に電極活性物質を沈着した被覆電極が提案されている。また、特開昭56-112458号公報にはチタン基体上にタンタル等の金属をプラズマ溶射した後、電子ビーム等で照射処理し、ルテニウム系酸化物を熱分解法により

形成した電極が提案されている。しかし、チタンやタンタル等の溶射皮膜は一般に疎構造であるため、基体界面への電解液の侵入を防ぐことが難しく、長時間使用における耐久性に欠けることも認められている。

【0004】このような問題を解決するために、特開昭53-95180号公報には蒸着、イオンめっき、陰極スパッタリング等の手法でチタン基体上にタングステン・タンタル混合皮膜をコーティングし、さらにロジウム薄膜を蒸着した電極が提案されている。また、特開平2-282491号公報にはスパッタリングにより金属タンタルの中間層を形成させ、更にその上に電極活物質を被覆した電極が基体の不動態化を防ぐのに有効であると記載されている。これらの電極は、上記種々の気相成長法により形成された比較的緻密で耐食性の高い中間層を有するため十分に実用に耐えるものであるが、中間層成膜時の基体の前処理や中間層上に被覆される電極活物質の組成について詳細な検討がなされていないため、中間層の隠ぺい率や基体との密着性及び電極活物質に対するアンカー効果が不十分であり、より緻密でピンホールの少ない被覆層を形成して耐久性を向上させる余地が残されていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、酸素発生を伴う電解、主として電気めっき用陽極として検討されている不溶性電極において問題とされている基体の不動態化を防ぎ、過酷な使用条件下においても優れた耐久性を有する電極の製法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、酸素発生用陽極において、基体をブラスト処理により特定の範囲の平均粗さに粗面化し、次いで化学エッチング処理を施した後、タンタル又はその合金をスパッタリングして中間層を形成させることが上記課題の解決に極めて有効であることを見出し本発明を完成したものである。

【0007】本発明はすなわち、金属チタン又はその合金からなる導電性金属基体の表面をブラスト処理により粗面化し、次いで化学エッチング処理を施して中心線平均粗さR<sub>a</sub>が3～8μmの範囲にした後、スパッタリング法によりタンタル又はその合金よりなる中間層を設け、その表面に白金族金属酸化物を含む電極活物質被覆層を設けることを特徴とする酸素発生用陽極の製法である。

【0008】本発明に関する電極の基体としては、金属チタンやチタン—タンタル、チタン—タンタル—ニオブ、チタン—パラジウム等のチタン基合金が好適であり、その形状は、板状、網状、棒状、多孔板状等所望のものとすることができる。

【0009】上記金属基体の物理的な粗面化には、グリットブラスト、ショットブラスト又はサンドブラスト処

理が適用される。これらのブラスト材としてはアルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、スチール、サンド等が使用され、その粒子径は200～1000 $\mu$ m程度が適当である。ブラスト処理後の表面粗度は、電極の耐久性にとって重要な要素であり、中心線平均粗さRaは3～8 $\mu$ m、好ましくは4～6 $\mu$ mの凹凸を有することが必要であり、その際のピークカウントPcは40～60/cm程度が望ましい。

【0010】ブラスト後に施される化学エッチングには、塩酸、硝酸、硫酸、弗酸より選ばれた少なくとも1種の無機酸を含む水溶液を使用し、場合によっては60℃以上に昇温することによって更に効果を高めることが可能である。この化学エッチング処理は、ブラスト後の基体表面を脱脂洗浄するだけでなくブラストによる比較的大きな凹凸に加えて侵食による微少な凹凸を形成させるものが好ましい。この処理後は、十分に水洗する必要がある、精製水等による超音波洗浄が効果的である。その際、中心線平均粗さRaは3～8 $\mu$ m、好ましくは4～6 $\mu$ mとすることが必要であり、ピークカウントPcは80～120/cm程度である。Raが上記範囲の下

限値未満の場合は、中間層及び電極活物質被覆層に対するアンカー効果が不十分となり、逆に上限値を越えた場合は必要以上に突出した凸部によって被覆層が不均一化するだけでなく、電解中には凸部先端の選択的な電極活物質の損耗を来たして結果的には寿命が低下する。

【0011】本発明による電極の中間層をなすタンタル又はその合金の薄膜は、上記前処理を施した基体上にスパッタリング法により形成される。スパッタリングとしては、高周波スパッタリング、直流二極スパッタリングとも可能であり、マグネトロンスパッタリングであれば更に好ましい。タンタルの膜厚は1～5 $\mu$ mであることが望ましく、1 $\mu$ m未満ではグリット処理との関係で十分に被覆できず、また5 $\mu$ mを越えるとスパッタリング加工の困難性等の問題点を生じる。スパッタリング時の真空度は、成膜速度や膜質に影響を与えることから、基体を保持する装置内の残留ガスを十分に取り除く必要がある、この点においても化学エッチングによる脱脂洗浄は最も有効な前処理である。

【0012】最後に、電極活性能を持たない上記中間層の表面に、電気化学的に活性を有する白金族金属酸化物を含む電極活性層を設ける。酸素発生を伴う電解に適した電極活物質としては、白金族金属酸化物又はこれらとチタン、タンタル、ニオブ、タングステン、ジルコニウム等バルブ金属との混合酸化物が好適である。代表的な例としてはイリジウム-タンタル混合酸化物、イリジウム-チタン混合酸化物、イリジウム-ルテニウム混合酸化物、ルテニウム-チタン混合酸化物、ルテニウム-タンタル混合酸化物、イリジウム-白金-タンタル混合酸化物等が挙げられる。この際、金属換算で白金族金属が10～9

7重量%とバルブ金属が90～3重量%とから成る混合酸化物被膜が耐久性に優れている。電極活性層中の白金族金属の含有量は金属換算で1～300g/m<sup>2</sup>である事が好ましい。

【0013】特に好ましいのは、酸化イリジウムと酸化タンタルよりなる混合酸化物である。この際、イリジウムとタンタルの混合比が電極の寿命に及ぼす影響は大きく、亜鉛めっきライン等の大量の気泡発生および激しい流動条件下においては、金属換算でイリジウム60～95重量%及びタンタル40～5重量%を含有する混合酸化物被膜が耐久性に優れているが更に金属換算でイリジウム70～90重量%およびタンタル30～10重量%を含有する混合酸化物被膜が特に高い耐久性を有する。電極活性層中に含まれるイリジウム金属の量は2～200g/m<sup>2</sup>が好ましい。上記組成の混合酸化物層は、クラックや空隙が特に少ない緻密な皮膜であることが走査型電子顕微鏡(SEM)による断面観察により確かめられ、また、タンタル又はその合金からなる中間層との親和性も良好であるため、長時間にわたって安定した電位を示し活性層の利用率も高い。

【0014】上記電極活物質の被覆法としては、熱分解法、電気化学的酸化法、粉末焼結法、スパッタリングを含む気相成長法等が挙げられるが、熱分解法が好ましい。すなわち、これらの金属塩溶液を所定の前処理を施した金属基体上に形成した中間層の表面に塗布して乾燥させた後、大気雰囲気中350～600℃で加熱処理を施す。以上の工程を数十回繰り返すことにより目的とする電極活物質被覆層を得ることができる。

【0015】

【作用】従来、金属基体に電極活物質層をスパッタリング法により形成させる場合、通常は化学エッチング処理によりその表面を清浄化させるとともに僅かな粗面化を行っていた。これは主としてスパッタリングにより形成される層の厚さが0.1 $\mu$ m程度の極薄層であり、粗面化をブラスト等の物理的方法により大にすれば十分な被覆が行われないという理由によるものである。しかし本発明による電極のように中間層をスパッタリングで形成させる際には膜厚は1 $\mu$ m以上を必要とし、基体表面の粗面化を化学エッチングによるのみでなく、平均粗さを一定の範囲に保つようにブラスト処理を行うことによりピンホールの少ない中間層が形成され、またこの中間層被覆後においても基体表面は電極活物質に対しても優れたアンカー効果を示す三次元的な凹凸を呈する。これにより、電極活物質との密着性も良好となり、電極活物質上で発生する酸素による不動態化に対し十分な抵抗力を有する高耐久性の陽極が得られるものである。

【0016】

【実施例】以下、実施例、比較例により本発明を詳述する。なお例中%はいずれも重量基準である。

実施例1、比較例1～2

5

市販チタン板(10×50×1.5mm)をアセトンにて脱脂後、粒度#30のアルミナグリットを用い、圧力4kgf/cm<sup>2</sup>でグリットブラスト処理を施した。これを90℃に保持した10%硝酸溶液で3時間エッチング処理後、流水中で一昼夜洗浄し乾燥したものを電極基体とした。触針式表面粗さ測定器により基体表面の粗さを測定したところ、中心線平均粗さRaは5.2μmであった。比較例1として上記市販チタン板をブラストせずにエッチング処理のみ施して使用した。また、比較例2として粒度#10のアルミナグリットを用いて実施例1と同様のブラスト処理、エッチング処理を行った。

【0017】次にそれぞれのチタン板を直流二極スパッタリング装置のチャンバー内に装着し、タンタルターゲットを用いて、真空度1×10<sup>-2</sup>mmHg、投入電力6~7kW、Ar流量600sccmの条件で約1時間タンタルのスパッタリングコーティングを行った。この処理により、厚さ約2μmのタンタル皮膜が基体上に形成された。この基体に下記液組成の溶液を塗布した。

TaCl <sub>5</sub>	185mg
H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> ・6H <sub>2</sub> O	1000mg
35% HCl	1ml
n-CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	10ml

これを120℃で10分間乾燥し、次いで490℃に保持した電気炉中で20分間焼成した。この電極活物質の被覆操作を数十回繰り返して、約30g/m<sup>2</sup>の酸化イリジウムを含有する電極活性層を得た(重量組成比はIr/Ta=8/2)。

【0018】これらの電極を陽極としジルコニウム板を陰極として、浴温度80℃、pH1.6、硫酸ナトリウム100g/lを含む硫酸水溶液中で、電流密度300A/dm<sup>2</sup>の定電流電解法により加速寿命試験を行った。なお、本試験ではセル電圧が5V上昇するまでの時間を電極寿命と判定した。得られた結果を表1に示す。尚、表中に示す各試料の中心線平均粗さRaは、スパッタリングの前処理が完了した時点のチタン基体表面を測定した結果である。表1に示す結果から明らかなように、基体の表面粗度が限定した範囲内におさまるようにブラスト及びエッチング処理を施した本発明の実施例では、高温、高電流密度の過酷な電解条件にもかかわらず電極寿命が大幅に延びていることが分かる。

6

【0019】実施例2、3、比較例3、4

エッチングの条件を下記のようにした以外は実施例1と同様にして電極を作製した。

(実施例2)65℃に保持した43%硫酸溶液に1.5時間浸漬

(実施例3)70℃に保持した17.5%塩酸溶液に2時間浸漬

次に、実施例1におけるエッチング処理の代わりに、下記の処理を行った以外は実施例1と同様にして電極を作製した。

(比較例3)エッチング処理行わず

(比較例4)450℃の電気炉中で1時間の大気酸化処理

以上の電極について、実施例1と同様の加速寿命試験を実施した。その結果を表1に示す。表1に示されるように、ブラスト後にエッチング処理を施した本発明の実施例の方が長寿命を示すことが分かる。

【0020】実施例4

市販のチタン板の化学エッチング処理が30%硝酸水溶液を用いて25℃で15分間エッチングする処理である事以外は実施例1と同様の方法で電極を作製した。本電極について実施例1と同様の加速寿命試験を実施した。結果を表1に示す。

【0021】実施例5、6、7、8

電極活物質を形成する際に用いる塗布液の組成の内、TaCl<sub>5</sub>を185mgに代えて各々39、82、131、317mgにした以外は実施例1と同様の方法で電極を作製し、各々実施例5、6、7、8とした。本電極について実施例1と同様の加速寿命試験を実施した。結果を表1に示す。

【0022】実施例9

市販のチタン板表面のブラスト処理の際に粒度#36のアルミナグリットを用い、かつ、電極活物質を形成する際に用いる塗布液の組成の内、TaCl<sub>5</sub>を185mgに代えて493mgにした以外は実施例1と同様の方法で電極を作製した。本電極について実施例1と同様の加速寿命試験を実施した。結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

	No.	基 体			電極活物質	電極寿命
		ブラスト	エッチング	Ra ( $\mu$ m)	Ir/Ta	(時間)
実 施 例	1	#30	硝酸	5.2	80/20	7152
	2	#30	硫酸	5.6	80/20	6624
	3	#36	塩酸	6.0	80/20	6840
	4	#30	弗酸	4.9	80/20	7206
	5	#30	硝酸	5.0	95/5	5714
	6	#30	硝酸	4.9	90/10	6912
	7	#30	硝酸	5.1	85/15	7185
	8	#30	硝酸	5.4	70/30	4180
	9	#36	硝酸	4.8	60/40	4068
比 較 例	1	なし	硝酸	1.5	80/20	979
	2	#10	硝酸	14.3	80/20	2711
	3	#30	なし	6.7	80/20	836
	4	#30	大気酸化処理	6.3	80/20	807

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、電極の金属基体上にブラスト及び化学エッチング処理により緻密でピンホールの少ないタンタル又はその合金の薄膜中間層を形成させることができる。また、ブラストによる基体の粗面化は、主に電極活物質被覆層に対する基体のアンカー効果をもたらし、活物質被覆層の剝離脱落が極めて少なく、さらにこれにより電極活物質の厚目付けによる延命化も\*

\*可能となる。また、クラックや空隙の少ない均質な皮膜構造により、多量のガス発生や流動条件下における電解液のエロージョン等にも高い耐性を示す。したがって本発明による陽極は、腐食性の強い電解液中（浴温度や酸濃度の高い条件下）での使用や、液の流速が大きくしかも高電流密度による多量の酸素発生を伴う電解においても長時間にわたりその機能を維持することができる。